

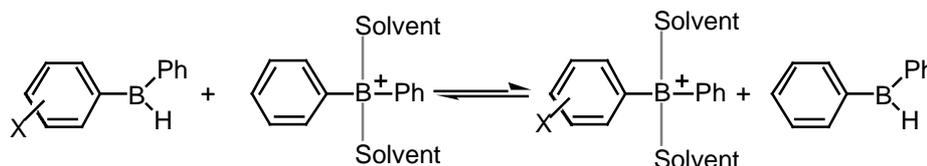
## 溶液中のジアリールボロンカチオンの構造と共鳴

藤山亮治、清岡俊一

高知大学理学部物質科学科(〒780-8520 高知市曙町 2 丁目 5-1)

【緒言】 中性ホウ素化合物はルイス酸などによく利用され多くの報告がなされているが、カチオン性ボロンについてはその存在など確実な報告さえほとんどない状態である。カチオン性ボロンの性質を明らかにするため、溶液中でのボロンカチオンの発生とその  $^{11}\text{B}$ -NMR の観測、および分子軌道計算による検討を行っている。今回は、ニトロメタン、THF 分子配位のカチオン性ボロン原子とアリール基との共鳴および構造について、ab initio 計算によって検討したので報告する。

【方法】 スキームに示したジアリールボラン、溶媒配位のカチオン性ボロンの構造最適化を gaussian98 プログラムを用い、HF/6-31+G\* レベルで行なった。得られた各化合物のエネルギーを用いて、スキームの平衡反応のエネルギーを計算し、アリール置換基効果解析を実行した。



【結果】 ジフェニルボロンカチオンの最適化構造は、ホウ素原子をはさんだフェニル基がお互いに垂直になり、ホウ素原子は  $sp$  混成でそれぞれのフェニル基はホウ素原子の直行した  $p$  軌道と重なることができる (構造 I)。一方、2つの溶媒分子が配位したカチオン性ボロンはほぼ  $sp^3$  混成に近い。ホウ素をはさんだフェニル基の構造は対称であり、B-Ph 結合長は 1.470 (構造 I)、1.584 (ニトロメタン、構造 II)、1.590 (THF、構造 III) と溶媒分子が配位することによって約 0.12 伸びている。実際のニトロメタン中の  $^{11}\text{B}$ -NMR の化学シフトは 19.83ppm で、GIA-HF/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31+G(d)レベルの計算値は 20.69ppm である、さらに THF 存在下での観測値は 17.54ppm、計算値が 15.53ppm とよい一致が見られた。この結果より、溶液中のボロンカチオンは溶媒分子の配位を受けているが強く示唆される。この結果から、上記の平衡反応の置換基解析は実際の溶液中の置換基効果のよい近似となる。平衡反応のエネルギーに対するアリール基置換基効果は、構造 (I) では湯川-都野式で相関され、共鳴要求度が 0.36 であったが、溶媒分子 (ニトロメタン、THF) が配位した場合には、アリール基との共鳴はないことを示す  $^0$  で相関された。

